

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-202593

(43)Date of publication of application : 19.07.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/023
C08G 69/26
C08G 69/40
C08G 69/42
G03F 7/037
H01L 21/027
H01L 21/312

(21)Application number : 2001-312165

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 10.10.2001

(72)Inventor : HIRANO TAKASHI
OKAAKI SHIYUUSAKU


(30)Priority

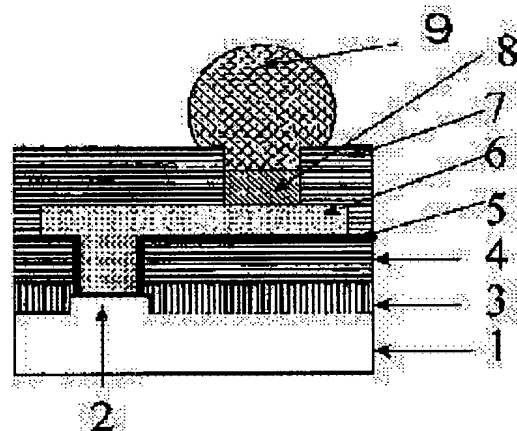
Priority number : 2000333560 Priority date : 31.10.2000 Priority country : JP

(54) POSITIVE TYPE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high sensitivity positive type photosensitive resin composition having superior mechanical characteristics, adhesiveness and water absorbing property as characteristics of a film after curing and capable of giving a pattern having high resolution and a high rate of a residual film.

SOLUTION: The positive type photosensitive resin composition comprises 100 pts.wt. alkali-soluble resin, 1-100 pts.wt. photosensitive diazoquinone compound (B) and a filler (C) and the content F of the filler (C) represented by the equation $F = \frac{\text{filler (C)}}{[\text{alkali-soluble resin} + \text{filler (C)}]}$ is 2-70 wt.%. 



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-202593

(P2002-202593A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002. 7. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
G 0 3 F 7/023		G 0 3 F 7/023	2 H 0 2 5
C 0 8 G 69/26		C 0 8 G 69/26	4 J 0 0 1
69/40		69/40	5 F 0 5 8
69/42		69/42	
G 0 3 F 7/037		G 0 3 F 7/037	
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 20 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-312165(P2001-312165)
(22) 出願日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)
(31) 優先権主張番号 特願2000-333560(P2000-333560)
(32) 優先日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002141
住友ベークライト株式会社
東京都品川区東品川2丁目5番8号
(72) 発明者 平野 孝
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内
(72) 発明者 岡明 周作
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物、ポジ型感光性樹脂組成物の製造方法及び半導体装置

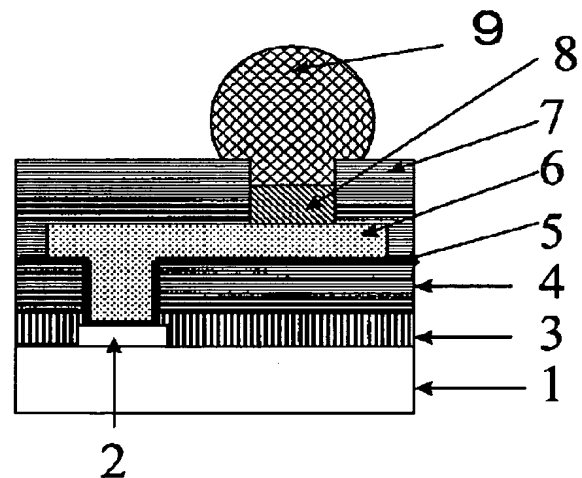
(57) 【要約】

【課題】 高解像度で高残膜率のパターンを得ることができ、かつ硬化後の皮膜特性として優れた機械特性、接着性、吸水性を有する高感度のポジ型感光性樹脂を提供する。

【解決手段】 アルカリ可溶性樹脂100重量部と感光性ジアゾキノン化合物 (B) 1~100重量部とフィラー (C) からなり、下記式で表されるフィラー (C) の含有量Fが2~70重量%であるポジ型感光性樹脂組成物である。

$$F = \frac{\text{フィラー (C)}}{\text{アルカリ可溶性樹脂} + \text{フィラー (C)}}$$

図1



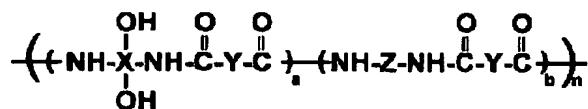
【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性樹脂100重量部と感光性ジアゾキノン化合物(B) 1~100重量部とフィラー(C) からなり、下記式で表されるフィラー(C)の含有量Fが2~70重量%であることを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

* F=フィラー(C) / (アルカリ可溶性樹脂+フィラー(C))

【請求項2】 アルカリ可溶性樹脂が一般式(1)で示されるポリアミド(A)である請求項1記載のポジ型感光性樹脂組成物。

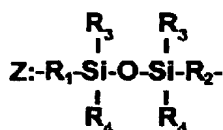
【化1】



(1)

式中X:4価の芳香族基

Y:2価の芳香族基



(R₁、R₂:2価の有機基、R₃、R₄:1価の有機基)

a,bはモル分率を示し、a+b=100モル%

a=60.0~100.0モル%

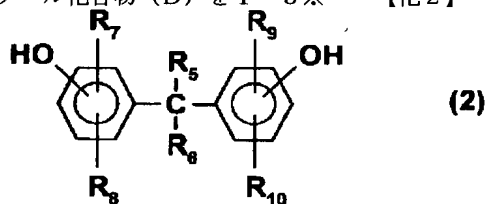
b=0~40.0モル%

n=2~500

【請求項3】 請求項1又は2記載のポジ型感光性樹脂組成物が、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対し一般式(2)で表わされるフェノール化合物(D)を1~3※

※0重量部含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【化2】



(2)

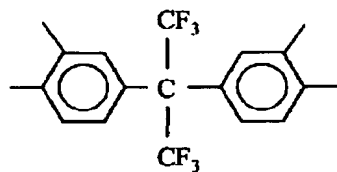
(式中、R₅、R₈は水素原子またはアルキル基を表し、R₇、R₉、R₁₀はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、シクロアルキル基及びアルキル基の内から選ばれた一つを示す)

【請求項4】 一般式(1)のポリアミド(A)におけるXが、下記より選ばれてなる請求項2または3記載の

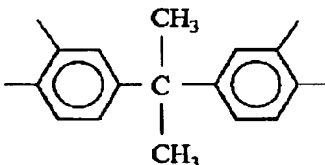
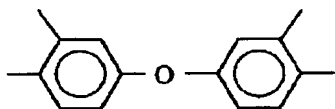
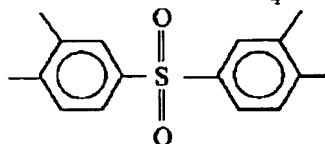
ポジ型感光性樹脂組成物。

【化3】

3



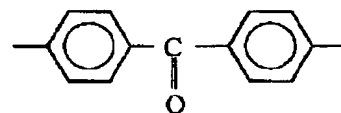
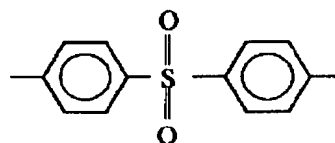
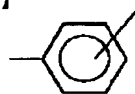
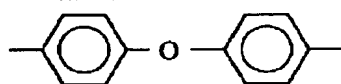
4



【請求項 5】 一般式 (1) のポリアミド (A) における Y が、下記より選ばれてなる請求項 2、3 または 4 記*

* 載のポジ型感光性樹脂組成物。

【化 4】



【請求項 6】 フィラー (C) が、シリカ、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムである請求項 1、2、3、4 又は 5 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 7】 フィラー (C) の平均粒径が、1 nm から 1000 nm である請求項 1、2、3、4 又は 5 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 8】 フィラー (C) を分散材を用いて溶液中に分散し、その後該溶液にアルカリ可溶性樹脂及び感光性ジアゾキノン化合物 (B) を溶解することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 9】 アルカリ可溶性樹脂が一般式 (1) で示されるポリアミド (A) である請求項 8 記載のポジ型感光性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 10】 請求項 8 又は 9 記載のポジ型感光性樹脂組成物が、アルカリ可溶性樹脂 100 重量部に対し一般式 (2) で表わされるフェノール化合物 (D) を 1~30 重量部含み、フィラー (C) を分散材を用いて溶液中に分散した後に、該フェノール化合物 (D) を添加することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 11】 フィラー (C) が、シリカ、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムである請求項 8、9 又は 10 記載のポジ型感光性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 12】 フィラー (C) の平均粒径が、1 nm から 1000 nm である請求項 8、9 又は 10 記載のポ

ジ型感光性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 13】 請求項 1~7 のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物を用いて製作された半導体装置。

【請求項 14】 半導体装置がフリップチップ実装用である請求項 13 記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

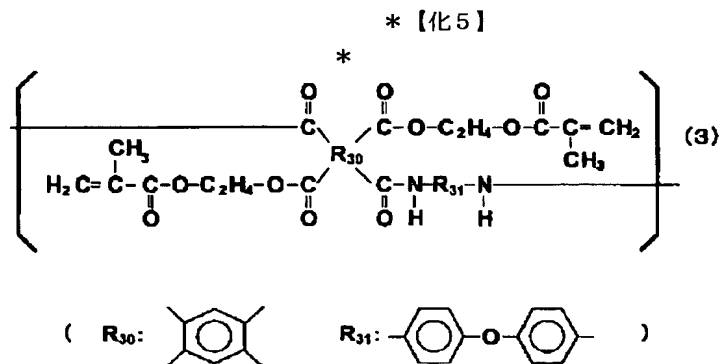
【発明の属する技術分野】本発明は、高解像度で高残膜率のパターンを得ることができ、かつフィラーを配合することにより、良好な機械特性、接着特性、吸水特性を有し、アルカリ水溶液で現像可能な高感度のポジ型感光性樹脂組成物に関するものである。更に本ポジ型感光性樹脂組成物を用いて製作された半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜には耐熱性が優れ、又卓越した電気特性、機械的特性等を有するポリイミド樹脂が用いられているが、近年半導体素子の高集積化、大型化、封止樹脂パッケージの薄型化、小型化、半田リフローによる表面実装への移行等により耐熱サイクル性、耐熱ショック性等の著しい向上の要求があり、更に高性能のポリイミド樹脂が必要とされるようになってきた。一方、ポリイミド樹脂自身に感光性を付与する技術が最近注目を集めてきており、例えば感光性ポリイミド樹脂として、下記式 (3) 等があ

る。

【0003】



【0004】これを用いるとパターン作成工程の一部が簡略化でき、工程短縮の効果はあるが、現像の際にN-メチル-2-ピロリドン等の溶剤が必要となるため、安全、取扱いにおいて問題がある。そこで最近では、アルカリ水溶液で現像ができるポジ型の感光性樹脂が開発されている。例えば、特公平1-46862号公報においてはポリベンゾオキサゾール前駆体とジアゾキノン化合物より構成されるポジ型感光性樹脂が開示されている。これは高い耐熱性、優れた電気特性、微細加工性を有し、ウェハーコート用のみならず層間絶縁用樹脂としての可能性も有している。このポジ型の感光性樹脂の現像メカニズムは、未露光部のジアゾキノン化合物がアルカリ性水溶液に不溶であり、露光することによりジアゾキノン化合物が化学変化を起こし、アルカリ性水溶液に可溶となる。この露光部と未露光部での溶解性の差を利用し、未露光部のみの塗膜パターンの作成が可能となる。

【0005】また、近年特に感光性樹脂の高感度化が強く望まれている。低感度であると、ウェハー1枚あたりの露光時間が長くなり、スループットが低下するからである。そこで感光性樹脂の高感度化を目的として、例えばベース樹脂のポリベンゾオキサゾール樹脂の分子量を小さくしただけでは、非露光部の現像時における膜減りが大きくなり所望の膜厚を得ることが不可能となるだけでなく、そのパターン形状も悪くなるという問題が生じる。また熱により脱水閉環させた硬化膜の機械的特性も著しく低下するという不具合も起こる。この様なことから、上記特性を満足しながら高感度である感光性樹脂の開発が望まれていた。

【0006】さらには、近年特にウェハーの大型化が進み、300mmウェハーが使用されるようになってきた。

大きなウェハーではSiウェハーと感光性樹脂との線膨張係数が異なるために、ウェハーに反りが生じ、ウェハーを薄く削る裏面研削の工程でウェハーが割れる等の問題が起こっている。したがって感光性樹脂の線膨張係数をシリコンウェハーに近づけた低応力の感光性樹脂の開発が望まれていた。

【0007】

20 【発明が解決しようとする課題】本発明は、アルカリ水溶液で現像が可能で、高解像度で高残膜率のパターンを得ることができ、かつ硬化後の皮膜特性として優れた機械特性、接着性、吸水性を有する高感度のポジ型感光性樹脂を提供することを目的とする。

【0008】

30 【課題を解決するための手段】アルカリ可溶性樹脂100重量部と感光性ジアゾキノン化合物(B)1~100重量部とフィラー(C)からなり、下記式で表されるフィラー(C)の含有量Fが2~70重量%であるポジ型感光性樹脂組成物である。

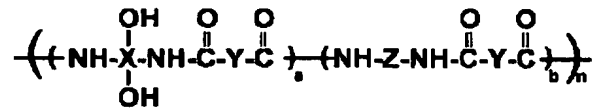
F=フィラー(C)/(アルカリ可溶性樹脂+フィラー(C))

更に好ましい形態としては、アルカリ可溶性樹脂が一般式(1)で示されるポリアミド(A)であり、このポジ型感光性樹脂組成物が、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対し一般式(2)で表わされるフェノール化合物

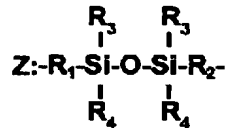
(D)を1~30重量部含み、フィラー(C)が、シリカ、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムであり、フィラー(C)の粒径が、1nmから1000nmであるポジ型感光性樹脂組成物である。

【0009】

【化6】



式中X:4価の芳香族基
Y:2価の芳香族基



(R_1, R_2 :2価の有機基、 R_3, R_4 :1価の有機基)

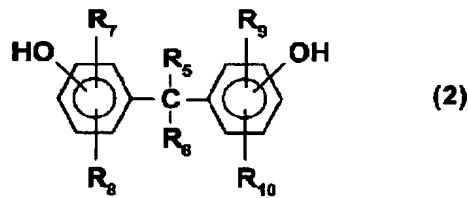
a,bはモル分率を示し、 $a+b=100$ モル%

$a=60.0 \sim 100.0$ モル%

$b=0 \sim 40.0$ モル%

$n=2 \sim 500$

【化7】



(式中、 R_5, R_6 は水素原子またはアルキル基を表し、 $\text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9, \text{R}_{10}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、シクロアルキル基及びアルキル基の中から選ばれた一つを示す)

【0010】また、フィラー (C) を分散材を用いて溶液中に分散し、その後該溶液にアルカリ可溶性樹脂及び感光性ジアゾキノ化合物 (B) を溶解するポジ型感光性樹脂組成物の製造方法である。また、上記のポジ型感光性樹脂組成物を用いて製作された半導体装置であり、好ましくは、半導体装置がフリップチップ実装用に用いられる半導体装置である。

【0011】

【発明の実施の形態】アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、ヒドロキシポリアミド、ポリアミド酸、フェノール

めに、ヒドロキシポリアミドが好ましく、特に一般式

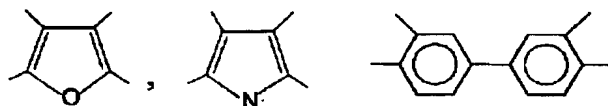
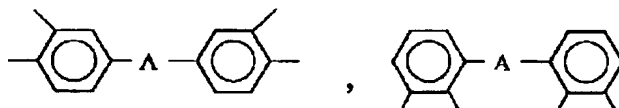
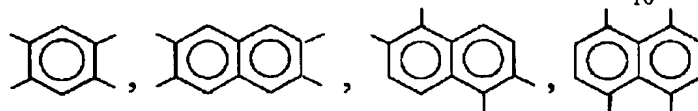
(1) で示されるものが好ましい。一般式 (1) で示されるポリアミド (A) は、Xの構造を有するビスアミノフェノールとYの構造を有するジカルボン酸からなり、このポリアミド (A) を約 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ で加熱すると閉環し、ポリベンゾオキサゾールという耐熱性樹脂に変化する。本発明の一般式 (1) で示されるポリアミド (A) のXは、例えば、

【0012】

【化8】

9

10

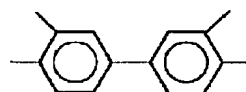
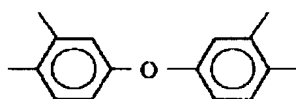
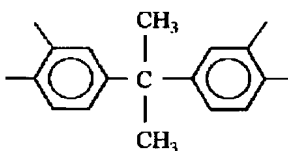
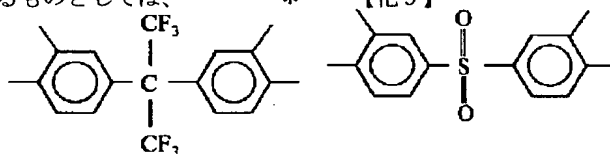


(式中A: $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$,
 $-\text{NHCO}-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$)

【0013】等であるがこれらに限定されるものではない。この中で特に高感度であるものとしては、

* 【0014】

* 【化9】



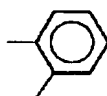
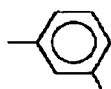
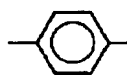
【0015】より選ばれるものである。又一般式(1)のYは、例えば、

【0016】

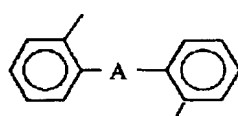
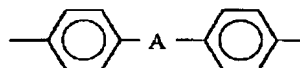
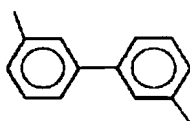
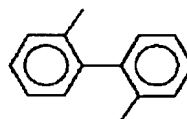
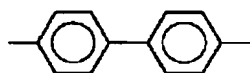
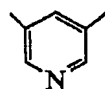
【化10】

(7)

11



12

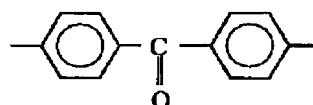
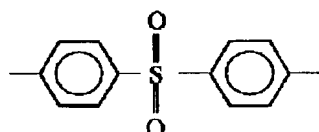
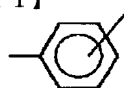
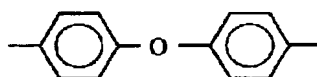


(式中A: $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$,
 $-\text{NHCO}-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$)

【0017】等であるがこれらに限定されるものではない。これらの中で特に高感度のものとしては

* 【0018】

* 【化11】

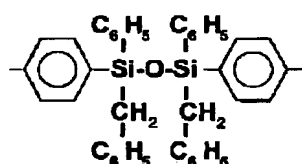
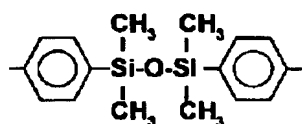
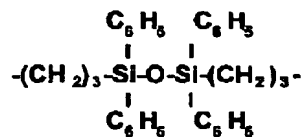
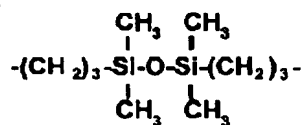


【0019】より選ばれるものである。更に、一般式
 (1) のZは、例えば

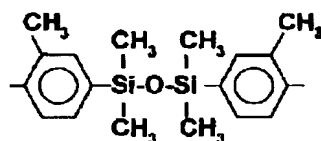
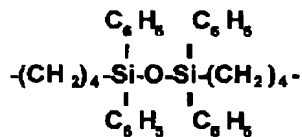
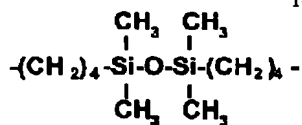
【0020】

【化12】

13



14



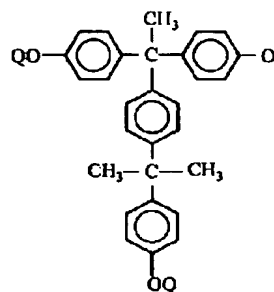
【0021】等であるがこれらに限定されるものではない。一般式(1)のZは、例えば、シリコンウェハーのような基板に対して、特に密着性が必要な場合に用いるが、その使用割合bについては最大40モル%まで使用することができる。40モル%を越えると樹脂の溶解性が極めて低下し、スカムが発生し、パターン加工ができない。なお、これらX、Y、Zの使用にあたっては、それぞれ1種類であっても2種類以上の混合物であっても構わない。

20 【0022】本発明で用いる感光性ジアゾキノン化合物(B)は、1, 2-ベンゾキノンジアジドあるいは1, 2-ナフトキノンジアジド構造を有する化合物であり、米国特許公報第2, 772, 972号、第2, 797, 213号、第3, 669, 658号により公知の物質である。例えば、下記のものが挙げられる。

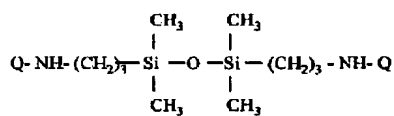
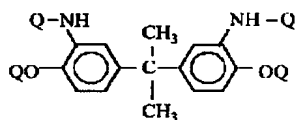
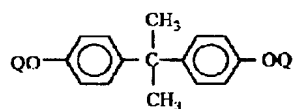
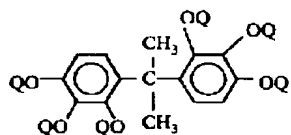
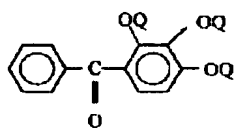
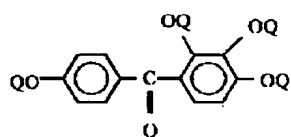
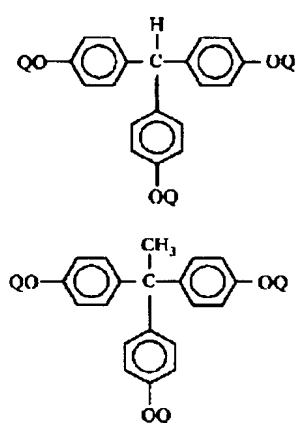
【0023】

【化13】

15



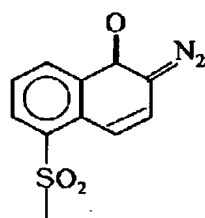
16



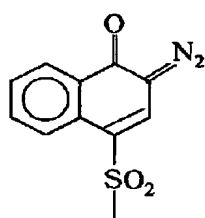
【0024】

(式中Qは水素原子又は

* * 【化14】



又は

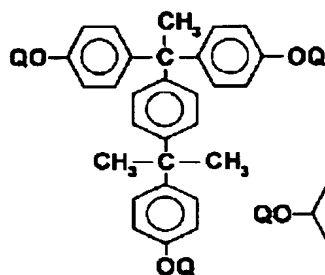


である。)

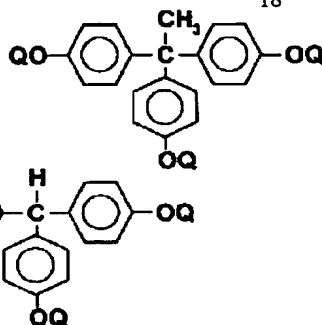
【0025】 これらの中で特に高残膜率の点から好ましいものとしては下記のものがある。

【0026】
【化15】

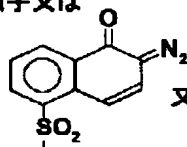
17



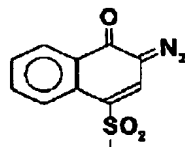
18



(式中Qは水素原子又は

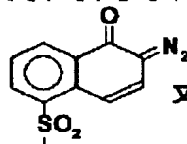


又は

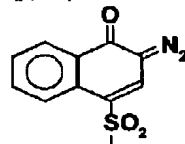


から選ばれ

各化合物においてそれぞれ少なくとも1個は、



又は



である。)

【0027】感光性ジアジキノン化合物(B)のアルカリ可溶性樹脂への配合量は、アルカリ可溶性樹脂10.0重量部に対し、1~100重量部で、配合量が1重量部未満であると樹脂のパターニング性が不良であり、逆に100重量部を越えるとフィルムの引張り伸び率が著しく低下する。

【0028】本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、必要により感光特性を高めるためにジヒドロキシピリジン誘導体を加えることができる。ジヒドロキシピリジン誘導体としては、例えば2, 6-ジメチル-3, 5-ジアセチル-4-(2'-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロキシピリジン、4-(2'-ニトロフェニル)-2, 6-ジメチル-3, 5-ジカルボエトキシ-1, 4-ジヒドロキシピリジン、4-(2', 4'-ジニトロフェニル)-2, 6-ジメチル-3, 5-カルボメトキシ-1, 4-ジヒドロキシピリジン等を挙げることができる。

【0029】本発明で用いるフィラー(C)とは、有機フィラー、無機フィラー、顔料である。これらは単独で用いても良く、また2種以上混合して用いても良い。有機フィラーとしては、例えば、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂である。無機フィラーとしては、例えば、アルミナ、シリカ、マグネシア、フェライト、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムなどの金属酸化微粒子、あるいはタルク、マイカ、カオリン、ゼオライトなどの珪酸塩

類、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、フラーレンなどの微粒子を用いる。上記フィラーは1種または2種以上を混合して使用する。特に酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムは混合後もチキソ性がでず、スピンナにより均一塗布できるために好ましい。また、硬化物の線膨張係数、コストの点などよりシリカも好ましい。

【0030】上記フィラー(C)は、好ましくは、平均粒径が1~1000nm以下の微粒子であり、さらに好ましくは1~100nm以下の微粒子である。平均粒径が1000nmを越えると解像度、感度の低下をまねき好ましく、1nm未満であれば混合が難しくなる。フィラー(C)の含有量Fは次の式で表される。

$$F = \text{フィラー(C)} / (\text{アルカリ可溶性樹脂} + \text{フィラー(C)})$$

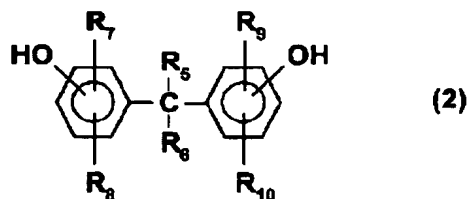
フィラーの含有量F(重量基準)は、2~70重量%であり、好ましくは2~50重量%である。2重量%未満では添加効果がほとんどなく、70重量%を越えると現像時間が極端に長くなったり、硬化後の被膜形成ができなくなる。

【0031】本発明に使用される顔料としては、例えば、酸化チタン等の着色顔料である。

【0032】本発明のポジ型感光性樹脂組成物においては、更に一般式(2)で表わされるフェノール化合物(D)を含有させることが好ましい。

【0033】

【化16】



(2)

(式中、 R_5 、 R_6 は水素原子またはアルキル基を表し、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキシ基、シクロアルキル基及びアルキル基の内から選ばれた一つを示す)

【0034】フェノール化合物をポジ型レジスト組成物に添加する技術としては、例えば、特開平3-200251号公報、特開平3-200252号公報、特開平3-200253号公報、特開平3-200254号公報、特開平4-1650号公報、特開平4-1651号公報、特開平4-11260号公報、特開平4-12356号公報、特開平4-12357号公報に示されている。しかし、これらに示されているようなフェノール化合物は、本発明におけるポリアミドをベース樹脂とした

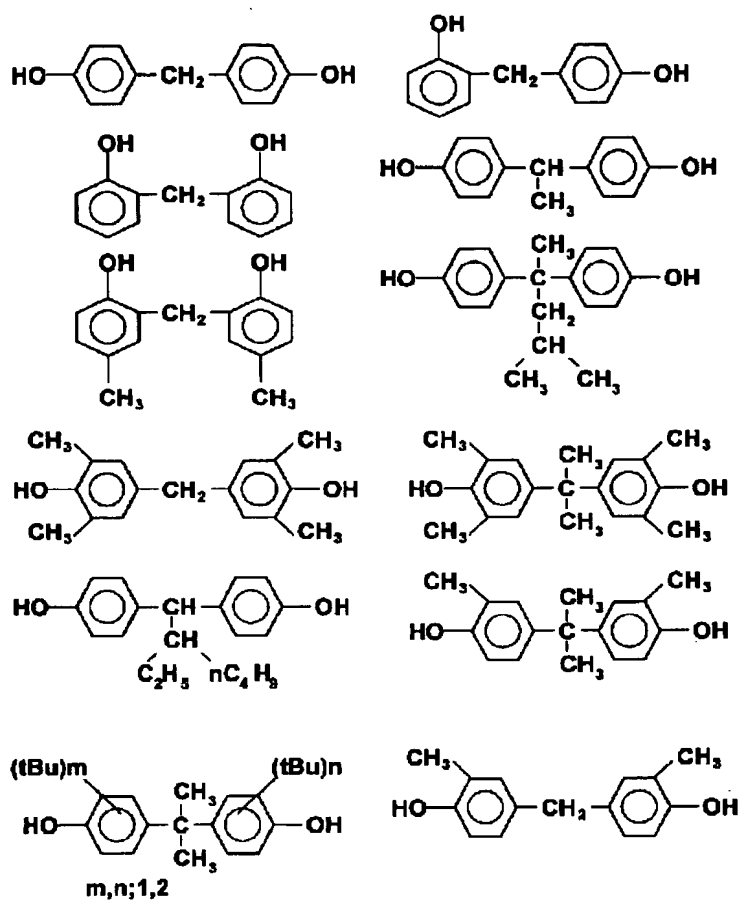
20

速度が増し、感度が向上する。又アルカリ可溶性樹脂の分子量を小さくし感度を上げた場合に見られるような未露光部の膜減りも非常に小さい。又本発明においては、一般式(2)で表わされるフェノール化合物を添加することによる新たな特性として、封止樹脂との密着性が向上したポジ型感光性樹脂組成物が得られるということを見い出した。

【0035】一般式(2)に示される化合物としては下記のもの等を挙げることができるがこれらに限定されない。

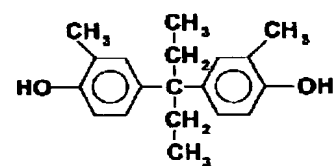
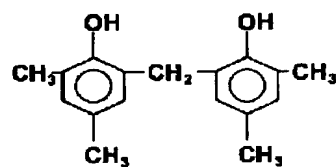
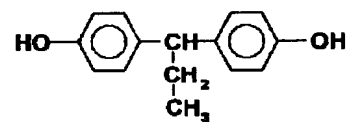
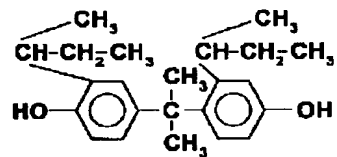
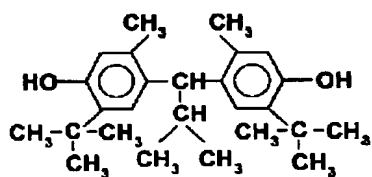
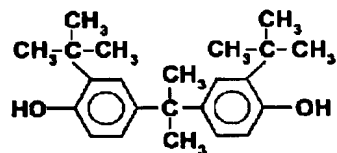
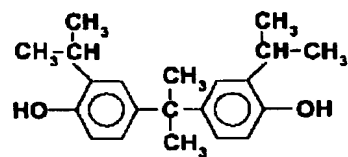
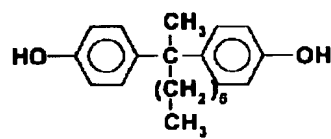
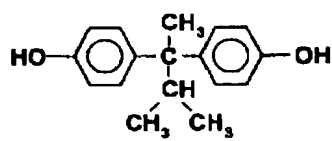
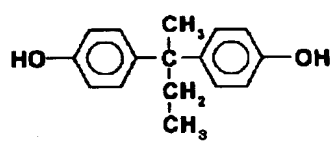
【0036】

【化17】



【0037】

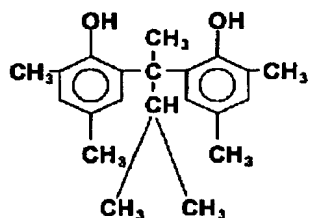
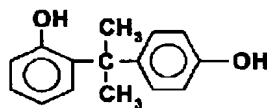
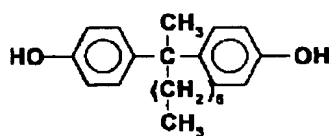
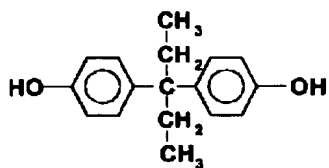
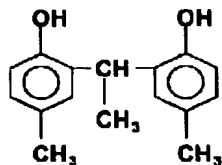
【化18】



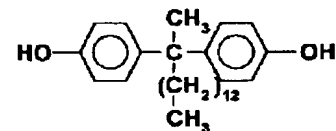
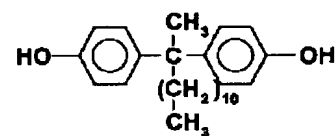
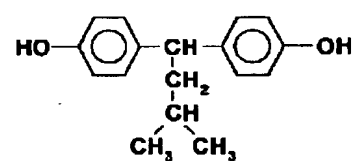
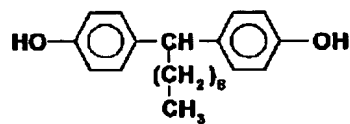
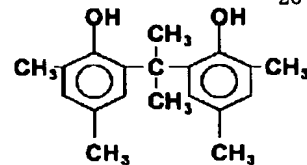
【0038】

【化19】

25

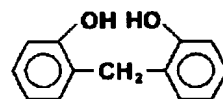
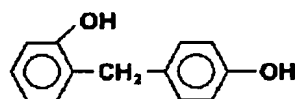
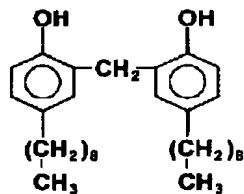
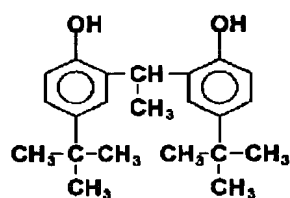
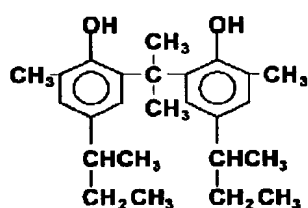


26



【0039】これらの中で特に、感度及び残膜率の点で好ましいものとしては、

* 【化20】



である。

【0040】一般式(2)で表わされるフェノール化合物(D)は単独で用いても良いが、前述の公報に示され

ているフェノール化合物と併用することもでき、その場合一般式(2)で表されるフェノール化合物は全フェノール化合物中に50重量%以上含まれるものである。全

フェノール化合物の添加量としては、アルカリ可溶性樹脂 100 重量部に対して 1~50 重量部が好ましい。一般式 (2) で表わされるフェノール化合物 (D) はアルカリ可溶性樹脂 100 重量部に対し 1~30 重量部であることが好ましい。添加量が 1 重量部未満だと感度向上の効果が得られず、又添加量が 30 重量部を越えると残膜率の低下が大きくなったり、又冷凍保存中において析出が起こり実用性に欠ける。

【0041】本発明におけるポジ型感光性樹脂組成物には、必要によりレベリング剤、シランカップリング剤等の添加剤を添加することができる。本発明においてはこれらの成分を溶剤に溶解し、ワニス状にして使用する。溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル-1,3-ブチレングリコールアセテート、1,3-ブチレングリコール-3-モノメチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート等を単独でも混合して用いてもよい。

【0042】本発明におけるポジ型感光性樹脂組成物の製造方法として、前記のフィラー、アルカリ可溶性樹脂、感光剤とを有機溶媒等に混合する際は、フィラーが樹脂組成物中に均一に分散することが好ましい。その為、フィラーの二次凝集を防ぐために、予めフィラーを分散材を用いて溶媒中に均一分散しておき、その後アルカリ可溶性樹脂、感光剤等を溶解していくと、均一なワニスを得られる。分散材としては、例えば、陰イオン活性剤、陽イオン活性剤、非イオン活性剤、両性イオン活性材などが挙げられるが、この中で陽イオン活性剤、非イオン活性剤が好ましい。この中でリン酸エステル系の活性剤が好ましい。分散は公知の方法で行うことができ、例えば、ボールミル、ローミル、ダイヤモンドミル等剪断力の強い分散装置を用いて、分散混合の良好な感光性樹脂組成物を得ることができる。更に、分散混合を良好に行うため、湿潤剤、分散材、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、消泡剤等を添加するか、あらかじめフィラーに疎水処理を実施することも可能である。

【0043】本発明のポジ型感光性樹脂組成物の使用方法は、まず該組成物を適当な支持体、例えば、シリコンウェハー、セラミック、アルミ基板等に塗布する。塗布方法としては、スピンナーを用いた回転塗布、スプレーコーターを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等がある。次に、60~120℃でプリバークレ

て塗膜を乾燥後、所望のパターン形状に化学線を照射する。化学線としては、X線、電子線、紫外線、可視光線等が使用できるが、200~500nmの波長のものが好ましい。次に照射部を現像液で溶解除去することによりレリーフパターンを得る。

【0044】現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩等のアルカリ類の水溶液、及びこれにメタノール、エタノールのごときアルコール類等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液を好適に使用することができる。現像方法としては、スプレー、パドル、浸漬、超音波等の方式が可能である。次に、現像によって形成したレリーフパターンをリンスする。リンス液としては、蒸留水を使用する。次に加熱処理を行い、オキサゾール環を形成し、耐熱性に富む最終パターンを得る。

【0045】本発明によるポジ型感光性樹脂組成物を半導体装置に用いると高信頼性の半導体装置を得ることが出来る。特にフリップチップ実装用の半導体装置に用いると更に大幅なコストを削減することが出来る。本発明によるポジ型感光性樹脂組成物は、半導体用途のみならず、多層回路の層間絶縁やフレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜等としても有用である。これらの製造方法は本発明によるポジ型感光性樹脂組成物を用いる以外は従来の公知の方法を用いることができる。

【0046】本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いた半導体装置の一例を図1を用いて説明する。図1は、本発明のバンプを有する半導体装置のパッド部分の拡大断面図である。図1に示すように、シリコンウエハ1には入出力用のA1パッド2上にパッシベーション膜3が形成され、そのパッシベーション膜3にビアホールが形成されている。更に、この上にポリベンゾオキサゾール樹脂膜（パッファーコート膜4）を形成する。この塗膜4をg線ステッパー露光機を用いて照射した後、現像液に浸漬することによって露光部を溶解除去し、純水で30秒間リンスしてパターンを得る。次にクリーンオープンを用いて、窒素雰囲気下で30分/150℃、30分/250℃、30分/350℃の順で硬化を行う。次にリアクティブイオンエッチング（RIE）を用いてパッシベーション膜3をエッチングする。その上に、スパッタ法で金属（Cr、Ti等）膜5を形成し、A1パッド2と接続されるようにする。その金属膜5はハンダバンプ

9の周辺をエッチングして取り除かれ、各パッド間を絶縁する。

【0047】次に、配線6をメッキ法で成膜する。次に、ポジ型感光性樹脂を塗布し、フォトリソ工程を経てパターン(絶縁膜7)を形成する。ついで、バリアメタル8、ハンダを順次メッキする。ついで、フラックスを塗布し加熱してハンダを溶解する。次に、フラックスを洗浄し、ハンダパンプ9を形成して図1の構成のものを得る。このものはスクライブラインに沿ってダイシングしてチップ毎に切り分けられる。

【0048】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

《実施例1》

*ポリアミドの合成

ジフェニルエーテル-4、4'-ジカルボン酸1モルと1-ヒドロキシベンゾトリアゾール2モルとを反応させて得られたジカルボン酸誘導体492.5重量部(1モル)とヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン347.9重量部

(0.95モル)とを温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口のセパラブルフラスコに入れ、N-メチル-2-ピロリドン3000重量部を加えて溶解させた。その後オイルバスを用いて75℃にて12時間反応させた。次に、反応混合物をろ過した後、反応混合物を水/メタノール=3/1の溶液に投入、沈殿物を濾集し水で充分洗浄した後、真空下で乾燥し、目的のポリアミド(A-1)を得た。

【0049】*ポジ型感光性樹脂組成物の作製

シリカ(C-1:平均粒径100nm,比表面積40m²/g)10重量部、非イオン性アニオン活性剤(フォスファノールRE-610(東邦化学工業(株)製))1重量部をダイヤモンドミルを用いてγ-ブチロラクトン250重量部に分散した後、合成したポリアミド(A-1)100重量部、下記式の構造を有するジアゾキノン(B-1)25重量部を加え溶解した後、1μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過し感光性樹脂組成物を得た。

【0050】*特性評価

このポジ型感光性樹脂組成物をシリコンウェハー上にスピコートを用いて塗布した後、ホットプレートにて120℃で4分乾燥し、膜厚約7μmの塗膜を得た。この塗膜にg線ステッパー露光機NSR-1505G3A(ニコン(株)製)によりレチクルを通して50mJ/cm²から20mJ/cm²づつ増やして540mJ/cm²まで露光を行った。次に2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に40秒浸漬することによって露光部を溶解除去した後、純水で30秒間リンスした。その結果、露光量290mJ/cm²の照射した部分よりパターンが成形されており、パターン底部に

スカムが無いことが確認できた(感度は290mJ/cm²)。この時の残膜率(現像後の膜厚/現像前の膜厚)は92.0%と非常に高い値を示した。

【0051】又、別にポジ型感光性樹脂組成物を同様に2枚のシリコンウェハー上に塗布し、プリベークした後、オープン中30分/150℃、30分/250℃、30分/350℃の順で加熱、樹脂を硬化させた。このときの硬化収縮率は15%であった。その後2%フッ化水素水溶液に浸漬することによりシリコンウェハーから剥離した硬化フィルムを、水で十分洗浄し乾燥を行った後に熱機械分析(TMA)で線膨張係数を測定したところ3.7×10⁻⁵1/℃という低い値を得た。またこの硬化フィルムの24時間純水中に浸漬し吸水率を測定したところ0.2%であった。

【0052】《実施例2》実施例1におけるポリアミドの合成において、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン348重量部(0.95モル)と1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン12.4重量部(0.05モル)を用い、一般式(1)で示され、Xが下記式X-1、Yが下記式Y-1で、ZがZ-1で、a=95、b=5からなるポリアミドを合成した。その他は実施例1と同様の評価を行った。

【0053】《実施例3》実施例1におけるジアゾキノン化合物を、下記式B-2に替えて評価を行った。

《実施例4》実施例1におけるポジ型感光性樹脂組成物にフェノール化合物(P-1)10重量部添加して評価を行った。

【0054】《実施例5》実施例4におけるフェノール化合物(P-1)の添加量を5重量部にして評価を行った。

《実施例6》実施例1におけるシリカ(C-1)を酸化ジルコン(C-2:平均粒径10nm,比表面積50m²/g)にして評価を行った。

【0055】《実施例7》実施例1におけるシリカを30重量部にして評価を行った。

【0056】《比較例1》実施例1において、シリカを添加しないで評価を行った。

《比較例2》実施例1においてのシリカの添加量を400重量部に増やして評価を行った。

《比較例3》実施例1においてのシリカをシリカの添加量を0.5重量部にして評価を行った。

【0057】《比較例4》実施例1においてフォスファノールRE-610を添加せずにポジ型感光性樹脂組成物の調整を行った。シリカフィラーの二次凝集が起こり1μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過できなかった為良好な製品が得られなかった。評価は実施しなかった。

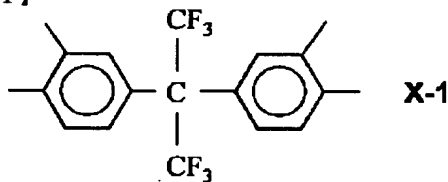
【0058】《比較例5》γ-ブチロラクトン250重量部に合成したポリアミド(A-1)100重量部を溶解した後、下記式の構造を有するジアゾキノン(B-

1) 25重量部を加え溶解した。その後固体のシリカを加え攪拌したが、シリカが均一に分散できず、 $1\mu\text{m}$ のフッ素樹脂製フィルターで濾過できなかった為良好な製品が得られなかった。評価は実施しなかった。

【0059】実施例1～7、比較例1～5に用いた樹脂成分の内容を下記に示す。

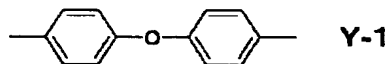
【0060】

【化21】

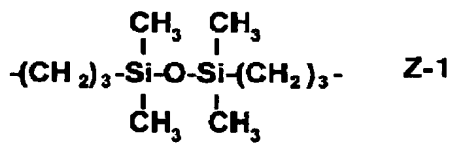


*

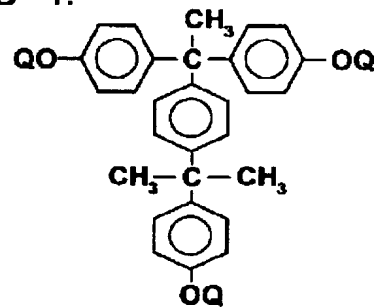
10



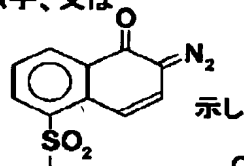
20



B-1:

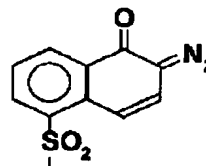


(式中Qは水素原子、又は



示し

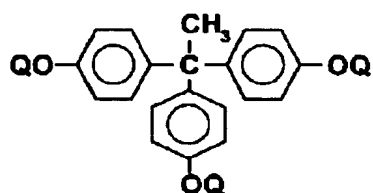
(Q全体のうち、70%が



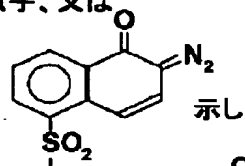
である。)

【0062】

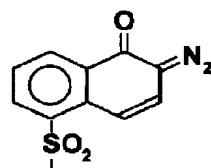
【化23】



(式中Qは水素原子、又は



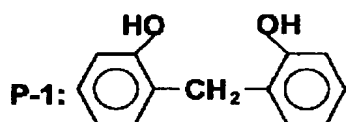
(Q全体のうち、70%が



である。)

【0063】

【化24】



* 【0064】実施例1～7、比較例1～3に用いた樹脂

* 組成物の配合を表1に示す。

【表1】

表1

		ポリアミド				感光材		フィラー		フェノール化合物	
		アミン	酸	シリコン ジアミン	添加量 重量部	構造	添加量 重量部	構造	添加量 重量部	構造	添加量 重量部
実施例	1	X-1	Y-1	—	100	B-1	25	C-1	10	—	—
	2	X-1	Y-1	Z-1	100	B-1	25	C-1	10	—	—
	3	X-1	Y-1	—	100	B-2	25	C-1	10	—	—
	4	X-1	Y-1	—	100	B-1	25	C-1	10	P-1	10
	5	X-1	Y-1	—	100	B-1	25	C-1	10	P-1	5
	6	X-1	Y-1	—	100	B-1	25	C-2	10	—	—
	7	X-1	Y-1	—	100	B-1	25	C-1	30	—	—
比較例	1	X-1	Y-1	—	100	B-1	25	—	—	—	—
	2	X-1	Y-1	—	100	B-1	25	C-1	400	—	—
	3	X-1	Y-1	—	100	B-1	25	C-1	0.5	—	—

【0065】実施例1～7、比較例1～3の評価結果を 40 【表2】

まとめて表2に示す。

表2

		感度	残膜率	硬化収縮率	線膨張係数	吸水率
		mJ/cm ²	%	%	1/°C	%
実 施 例	1	290	92	15	3.7×10^{-5}	0.2
	2	300	90	15	4.0×10^{-5}	0.2
	3	250	93	14	3.7×10^{-5}	0.2
	4	230	92	18	3.9×10^{-5}	0.3
	5	240	91	16	3.9×10^{-5}	0.3
	6	280	93	17	3.7×10^{-5}	0.2
	7	310	90	12	2.5×10^{-5}	0.3
比 較 例	1	350	88	20	5.5×10^{-5}	0.4
	2	400	94	3	フィルムにならず	←
	3	450	87	20	5.5×10^{-5}	0.4

【0066】

【発明の効果】本発明によって、高解像度で高残膜率のパターンを形成することができ、かつ硬化後の皮膜特性として優れた機械特性、接着性、吸水性を有する高感度のポジ型感光性樹脂組成物を提供することが可能になった。また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いると高信頼性の半導体装置を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

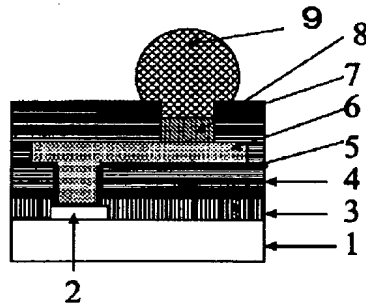
【図1】本発明の半導体装置の一例の断面模式図である。

【符号の説明】

1. シリコンウェハ
2. Alパッド
3. パッシベーション膜
4. バッファコート膜
5. 金属（Cr、Ti等）膜
6. 配線（Al、Cu等）
7. 絶縁膜
8. バリアメタル
9. ハンダバンプ

【図1】

図1



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

H01L 21/027
21/312

識別記号

FI

H01L 21/312
21/30

テーマコード(参考)

D
502R

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA04 AA13 AA14
AB16 AC01 AD03 BE01 CB15
CC06 CC08 FA17
4J001 DA01 DB01 DB04 DC05 DC08
DC14 DD01 DD04 DD05 EB25
EB28 EB35 EB36 EB37 EB56
EB57 EB58 EB59 EB60 EC23
EC28 EC33 EC36 EC38 EC44
EC66 EC67 EC68 EC69 EC70
EE08E EE14E EE18E EE35E
EE72E FA01 FB03 FC03
JA07 JB34 JC08
5F058 AA10 AC03 AC07 AF04 AG01
AH02 AH03